

Newsletter

プラズモニック化学研究会

2016 年度 No.3

CONTENTS

【研究紹介】

種々の金属酸化物ナノ粒子へのプラズモン誘起電子注入ダイナミクス
古部 昭広（徳島大学大学院理工学研究部）

種々の金属酸化物ナノ粒子へのプラズモン誘起電子注入ダイナミクス

古部 昭広 (徳島大学大学院理工学研究部)

金ナノ粒子では、ナノ空間に閉じ込められた自由電子が光電場に応答し集団運動することにより、入射光と非常に強く相互作用し、その結果、大きな光吸収や非線形光学応答、粒子近傍での増強電場形成など、特異的な光学特性を示す。励起された金ナノ粒子内の電子の緩和過程としては、無輻射の光熱変換過程が支配的であり、フェムト秒の時間スケールでの電子-電子散乱による電子ガスの熱平衡化、その後ピコ秒スケールでの電子-格子散乱による格子振動へのエネルギー分配、さらに遅い時間での周囲の媒体への熱拡散が順次進んでいき、最終的に元の状態に戻る。

金ナノ粒子が良好な電子アクセプター粒子に接しているときは、励起電子が界面を経てアクセプターに移動し、電荷分離状態が形成する(図1)。酸化チタンのナノ粒子や単結晶への電子移動反応が既によく知られ、可視-近赤外光域の太陽電池、可視光応答光触媒としての利用が報告されている¹⁻³。我々の研究チームでは、これまでその反応ダイナミクスの研究を展開してきており、粒径

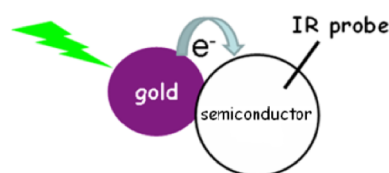


図1 金ナノ粒子から金属酸化物ナノ粒子へのプラズモン誘起電子移動過程

10nm程度の金ナノ粒子から接触する酸化チタンナノ粒子(粒径数10 nm)への電子移動反応が50fs以内で起こること、条件によっては反応率が40%-100%と高くなること、電荷再結合が数10-数100psの時間スケールで起こることを明らかにしてきた⁴⁻⁷。

最近、酸化チタン以外の金属酸化物ナノ粒子への電子移動・再結合ダイナミクスを調べており、酸化チタンと同様の反応が起こることが分かってきた。ここでは、酸化亜鉛および酸化スズナノ粒子を電子アクセプターとした場合の結果についての議論を、酸化チタンと比較しながら行う。

過渡吸収測定には可視励起-赤外プローブのフェムト秒過渡吸収分光装置を用いた。酸化チタンと酸化スズのナノ粒子は粒径10nm程度であり、粉末からペーストを作り、ドクターブレード法により薄膜化した。酸化亜鉛ナノ粒子膜は電気堆積法で作製し粒径は30nm程度であった。これらの薄膜にHAuCl₄を原料として光還元法で金ナノ粒子を成長させた。ほぼ100%の電子注入効率を与える参照試料としてルテニウム錯体N719をそれぞれの薄膜に吸着させた。

図2にプラズモン吸収バンドのピークの長波長側(570nm)で励起した場合の赤外過渡吸収(3440nm)の時間変化を示す。過渡吸収信号強度のピーク値で規格化している。すべての金属酸化物に対して、電子注入速度はほぼ時間分解能(約200fs)以内と非常に速く、参照試料とのピーク強度比から電子注入効率は、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛に対して、約17%, 14%, 26%と見積もられ

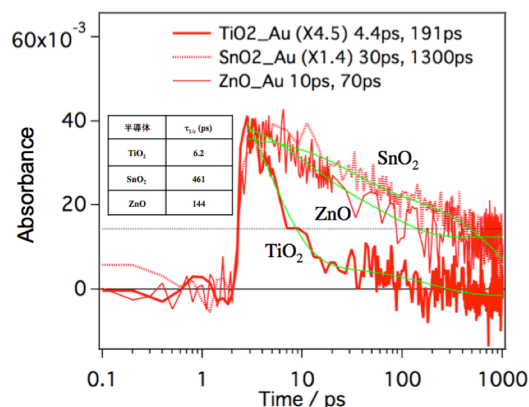


図2 金ナノ粒子から酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛ナノ粒子への電子移動および逆電子移動ダイナミクス。

た。再結合は、非単一指数関数的であり、酸化チタンよりも酸化亜鉛、酸化スズの方が遅くなった。

電子移動過程が速いことは、電子のエネルギーが大きい、電子-電子散乱以前の時間領域、つまりいわゆるホットエレクトロンの寿命以内においてのみ反応が起こるといふ、これまでの考えから説明できる。電子の散乱によるエネルギー失活と電子移動は競争的に起こるため、良好な電子アクセプターへの電子注入効率は大きくなると考えられる。ルテニウム錯体N719からの電子移動には、 S_1 からの数10fsの超高速反応と、項間交差後の T_1 からの遅い(数ps-数100ps)過程がみられることがよく知られている。今回の試料に関しては、酸化チタンと酸化亜鉛に関しては S_1 からの注入過程が明確に見えているが、酸化スズではほとんど見えていなかった(データ非表示)。このことは酸化スズがアクセプター性能が弱いことを意味しており、金ナノ粒子からの注入効率が今回一番低かったことを定性的に説明する。

一方、酸化チタンで観測された速い再結合は、太陽電池や光触媒への応用に関して、この系が不利であることを意味する。この原因について、これまで報告した電子の拡散反応モデル⁶による解析の結果、粒子内の電子の拡散係数が大きいためと示唆された。

今回の結果から、これまで多数の報告例がある金ナノ粒子から酸化チタンへのプラズモン励起電子移動が、他の金属酸化物に対しても同様に起こることが直接的に明らかになった。光エネルギー変換デバイスへの応用展開がこれまでよりも広がることを期待している。

謝辞 共同研究者: 松崎弘幸(産総研)・L.C. Du (Institute of Physics CAS, Jilin Univ.), J.B. Zhang (Institute of Chemistry CAS)・Y.X. Weng (Institute of Physics CAS)

参考文献

1. Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7632-7637.
2. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi and H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2031-2036.
3. C. Clavero, *Nature photonics*, 2014, **8**, 95-103.
4. A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14852.
5. L. Du, A. Furube, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 861-864.
6. L. Du, A. Furube, K. Yamamoto, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6454-6462.
7. L. Du, A. Furube, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2012, **15**, 21-30.